

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/061627 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08K 9/04, C09C 3/10

1-2-3 日清紡績株式会社 研究開発センター内  
Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018894

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 17 日 (17.12.2004)

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京  
都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル  
2 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-424845  
2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡  
績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];  
〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 3 1 番  
1 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 現 (MA-  
SUDA, Gen) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大  
野台 1-2-3 日清紡績株式会社 研究開発センター  
内 Chiba (JP). 橋場 俊文 (HASHIBA, Toshifumi) [JP/JP];  
〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡  
績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 早川 和寿  
(HAYAKAWA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千  
葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社 研究開  
発センター内 Chiba (JP). 塚本 奈巳 (TSUKAMOTO,  
Nami) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE FUNCTIONAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 無機-有機複合機能性組成物

(57) Abstract: Disclosed is an inorganic-organic composite functional composition which comprises an organic resin and an inorganic matter having an organic layer which is formed in a solvent containing an ionic liquid. A formed article made of such an inorganic-organic composite functional composition can be prevented from deterioration in the physical properties even when a large amount of the inorganic matter is dispersed in the organic resin.

(57) 要約: イオン性液体を含む溶媒中で形成された有機層を有する無機物と、有機樹脂とを含んで構成される無機-有機複合機能性組成物により、無機物を高充填した場合においても、得られる成形体の物理的性質の低下等を防止することができる。

WO 2005/061627 A1

## 明 細 書

無機-有機複合機能性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無機-有機複合機能性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、有機樹脂は、フィルムやその他の成形品に加工され、各種用途に用いられている。

この場合、成形加工品の物性を高めたり、成形加工品に特殊な機能を発現させたりするため、有機樹脂中に改質剤である無機物を添加することがしばしば行われる。このように有機樹脂中に無機物を添加してなる組成物からなる成形加工品は、無機物と有機物とが有する特徴的な性質が複合されているという利点を有するため、広範囲な分野で用いられている。

[0003] ところで、ベースとなる樹脂等は無機物を配合する場合、その分散性が不十分であると、ベース樹脂中へ無機物を高充填することが困難になる結果、目的とする物性の向上が不十分となる。このため、樹脂と無機物等の親和性、無機物等のベース樹脂中における分散性等を高めることが極めて重要となる。

無機物は、一般的に樹脂中における分散性等に乏しいため、これを樹脂等に配合して用いる必要がある場合には、ボールミル等を用いて機械的に分散させたり、界面活性剤やコロイダルシリカ等の分散剤を併用して分散性を高めたりすることが多い。

[0004] しかしながら、機械的に分散させる方法では分散の程度に限界があり、一方、分散剤を添加してベース樹脂中での無機物の分散性を向上させる方法は、簡便ではあるものの、分散剤の添加により、成形品における誘電率の増加、耐熱性の低下等を招来するという問題がある。

これらの問題点に鑑み、無機物の表面を改質処理して、樹脂に対する分散性を向上させる試みがなされている。この無機物の表面改質処理の中で汎用されているものの1つに、無機物の表面を有機化合物でコーティングする方法がある。

[0005] この方法では、無機物の表面に対する有機化合物の接着性が重要となってくること

から、その接着性を高めるべく、無機物の表面に存在する、または表面修飾により導入した官能基と反応し得る官能基を有する化合物、例えば、シランカップリング剤等を使用し、化学結合により強固なコーティングを施す方法が用いられている(特許文献1:特開昭61-275359号公報、特許文献2:特開昭63-258958号公報参照)。

しかし、これらの従来法では、無機物の表面上に強固なコーティングを容易に形成し得るものの、得られた無機物の溶媒や有機樹脂に対する分散性が充分であるとは言い難かった。

[0006] そこで、近年、無機物表面をポリマー層でコーティングし、無機物の溶媒や樹脂に対する分散性を向上させる試みがなされている(特許文献3:特開昭57-102959号公報、特許文献4:特開平5-295294号公報、特許文献5:特開平5-295052号公報参照)。

しかしながら、これらの方法で得られた表面処理無機物では、グラフト重合の効率が低いなどの理由から、得られた無機物表面のポリマー層の厚みが充分であるとは言えなかった。しかも、表面にポリマー層を形成することによる、高誘電率、低耐酸性等の無機物が本来有する性質に対する抑制効果が不充分であるため、分散性の向上により高充填が可能となる一方で、得られた成形品等において耐酸性の低下や、誘電率の向上等の新たな問題が生じていた。

[0007] 特許文献1:特開昭61-275359号公報  
特許文献2:特開昭63-258958号公報  
特許文献3:特開昭57-102959号公報  
特許文献4:特開平5-295294号公報  
特許文献5:特開平5-295052号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、有機層を有する無機物と有機樹脂とを含んで構成され、無機物を高充填した場合でも、得られる成形体の物理的性質の低下等を防止し得る無機-有機複合機能性組成物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、イオン性液体を含む溶媒中で形成した有機層を有する無機物を有機樹脂中に配合してなる組成物が、無機物の分散性に優れているため、界面活性剤等の分散剤を添加しなくても無機物の高充填が可能となることを見出すとともに、この有機層をグラフト重合により形成することで、有機層の厚みが増大し、従来、無機物を有機樹脂等に添加してなる組成物を成形した際に生じていた、耐酸性の低下、誘電率増加等の物理的性質の低下をも効率的に抑制することができることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、

1. 有機層を有する無機物と有機樹脂とを含んで構成され、前記有機層が、イオン性液体を含む溶媒中で形成されたことを特徴とする無機-有機複合機能性組成物、
2. 前記有機層が、ポリマー層であることを特徴とする1の無機-有機複合機能性組成物、
3. 前記ポリマー層が、グラフト重合により形成された層であることを特徴とする1または2の無機-有機複合機能性組成物、
4. 前記ポリマー層の厚みが、平均5nm以上であることを特徴とする1-3のいずれかに記載の無機-有機複合機能性組成物。
5. 前記無機物が、平均粒径1nm-100  $\mu$  mの粒子であることを特徴とする1-4のいずれかの無機-有機複合機能性組成物、
6. 前記無機物が、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属珪酸塩、アルカリ土類金属リン酸塩、アルカリ土類金属硫酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属珪酸塩および金属炭酸塩からなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする1-5のいずれかの無機-有機複合機能性組成物を提供する。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、イオン性液体を含む溶媒中で形成した有機層を有する無機物を有機樹脂中に配合してなる組成物であるから、無機物の有機樹脂中における分散性が優れている。このため、界面活性剤等の分散剤を添加しなくても無機物を有機樹

脂中に高充填することができるから、分散剤の添加による組成物の耐熱性低下や誘電率増加等の物理的性質の低下を回避することができる。

しかも、この有機層をグラフト重合により形成することで、有機層の厚みが増大し、従来、無機物を有機樹脂等に多量に添加することに伴って生じていた、耐酸性の低下、誘電率増加等の物理的性質の低下をも効率的に抑制することができる。

また、無機物の表面処理において、イオン性液体を用いているため、製造時間の短縮化を図ることができるのみならず、有機溶媒の使用量をゼロまたは極少量に抑えることができ、しかもイオン性液体を再利用できるため、環境適応性、安全性に優れている。

### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る無機-有機複合機能性組成物は、有機層を有する無機物と有機樹脂とを含んで構成され、有機層が、イオン性液体を含む溶媒中で形成されたものである。

本発明における無機物としては、特に限定されるものではなく、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、珪酸カルシウム、珪酸バリウム、珪酸マグネシウム等のアルカリ土類金属珪酸塩、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム等のアルカリ土類金属リン酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等のアルカリ土類金属硫酸塩、シリカ、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化アンチモン、酸化スズ等の金属酸化物、水酸化鉄、水酸化ニッケル、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム等の金属水酸化物、珪酸亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸銅などの金属珪酸塩、炭酸亜鉛、炭酸アルミニウム、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、塩基性炭酸銅などの金属炭酸塩等が挙げられ、これらは1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

[0013] 中でも、本発明の組成物からなる成形体に、電子材料に好適な機能性を付与すること考慮すると、シリカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の無機(水)酸化物を用いることが好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニ

ウム、水酸化カルシウム等の無機水酸化物がより好ましい。

無機物の形状としては、組成物の用途によっても異なるため一概には規定できないが、組成物中における無機物の分散性、成形性、難燃性向上効果は比表面積に比例する（「高分子の難燃化技術」（シーエムシー出版））ことから、平均粒径1nm～100 $\mu$ m、好ましくは10nm～50 $\mu$ m、より好ましくは30nm～30 $\mu$ mの球状または略球状粒子であることが好適である。

なお、平均粒径は、粒度分析計（9320-X100、日機装（株）製）による測定値である。

[0014] 本発明における有機層は、有機化合物からなる層であれば、特に限定されるものではない。例えば、有機層として、低分子有機化合物からなる層、高分子有機化合物からなる層（ポリマー層）のどちらを採用することもできるが、ポリマー層が好適である。ポリマー層を用いることで、有機層に十分な厚みを持たせることができるから、有機層を有する無機物を有機樹脂中に配合してなる組成物を成形した際の物理的性質の低下を効率的に防止することができる。

[0015] 無機物表面に有機層を形成するにあたっては、無機物自体が有する官能基を基にして有機層を形成することもできるが、予め反応性官能基で無機物表面を修飾しておくことが好ましい。

この反応性官能基としては、有機層の形成方法により適宜選択すればよく、例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル基、ハロゲン化ビニル基、ハロゲン化ビニリデン基、芳香族ビニル基、複素環式ビニル基、共役ジエン、カルボン酸ビニルエステルのような重合性不飽和結合を有する基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アミド基、シアノ基、アミノ基、エポキシ基、クロロメチル基、グリシジルエーテル基、リチオ基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基等が挙げられる。

[0016] これらの反応性官能基で、無機物を修飾する方法としては、公知の種々の方法を採用できるが、無機物を導入する官能基に応じた表面処理剤で処理する方法が簡便であることから好適に用いられる。

表面処理剤としては、例えば、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、オレイン酸ナトリウム

、オレイン酸カルシウム、オレイン酸カリウム等の不飽和脂肪酸金属塩、不飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エーテル、界面活性剤、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、n-オクタデシルメチルジエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(4-クロロスルフォニル)エチルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0017] 有機層を構成する低分子有機化合物としては、上記の表面処理剤を低分子有機化合物とすることもできるが、以下のような有機化合物も使用することができる。例えば、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム等の脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、塩化アセチル、塩化ベンゾイル等のカルボン酸またはカルボン酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビ

ニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピルなどのフッ素アルキル基を有する化合物、メタノール、エタノール、フェノール、メチルフェノール、ニトロフェノール、ピクリン酸、エチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、臭化エチル、(S)-3-ブロモ-3-メチルヘキサン、クロロメタン等のハロゲン化有機化合物、エチルアミン、アミノエタン、2-アミノペンタン、3-アミノブタン酸、アニリン、p-ブromoアニリン、シクロヘキシルアミン、アンモニア、アセトアミド、p-トルイジン、p-ニトロトルエン等のアミン系化合物、ホルムアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0018] これらの低分子有機化合物は、無機物自体に存在する官能基、または上述した無機物に導入した反応性官能基と、共有結合、水素結合、配位結合等により結合させることで、有機層とすることができる。無機物と低分子有機化合物との反応は、結合の種類に応じて適宜公知の手法から選択すればよい。

[0019] 有機層がポリマー層の場合、構成するポリマーとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリ酪酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル類、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルヘキシルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン等のポリビニルケトン類、ポリN-ビニルピロール、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリN-ビニルインドール、ポリN-ビニルピロリドン等のポリN-ビニル化合物、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルなどが挙げられる。これらは1種単独で、または2種類以上組み合わせ用いることができる。また、上述した低分子有機化合物の1種または2種以上からなるコポリマーまたはポリマーを用いることもできる。これらの中でも、モノマーの重合性



を考慮すると、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体を用いることが好ましい。

なお、本発明においては無機物表面で架橋構造を形成するポリマーを用いることもできる。

[0020] 無機物上のポリマー層の厚みは、平均3nm以上であることが好ましく、これよりも薄いと、有機樹脂中への分散性が低下して有機樹脂中への充填量が低下する虞がある上、組成物の耐酸性および弾性率の低下、誘電率の向上等の物性低下を招く虞がある。

これらの点を考慮すると、ポリマー層の厚みは、平均5nm以上であることが好ましく、より好ましくは7nm以上、より一層好ましくは10nm以上、さらに好ましくは15nm以上である。

なお、ポリマー層の厚みは、密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製：ヘリウム雰囲気下)による密度の測定値から、グラフト化した無機物1cm<sup>3</sup>中のポリマー層の体積と無機物1cm<sup>3</sup>の体積および全表面積を求め、それらの値から求めた計算値である。

[0021] ポリマー層を構成するポリマーの数平均分子量(Mn)は、グラフト密度によっても異なるため、一概には規定できないが、通常、1000～5000000(5百万)、好ましくは2500～4500000(4百50万)、より好ましくは5000～3000000、より好ましくは10000～1000000である。なお、数平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーによる測定値である。

[0022] 本発明において、無機物表面をポリマー層で覆う手法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレードライヤー法、シード重合法、ポリマーの無機物への吸着法、ポリマーと粒子とを化学的に結合させるグラフト重合法等が挙げられる。中でも(1)比較的厚く、かつ、長時間溶媒中で分散させた場合でも溶け出しにくいポリマー層を形成することができる、(2)モノマーの種類を代えることにより、多様な表面特性を付与することができる、(3)無機物表面に導入した重合開始基を基に重合を行えば、高い密度でのグラフト化が可能であることなどから、グラフト重合を用いることが好適である。

[0023] この場合、グラフト鎖によるポリマー層の形成方法としては、重合により予めグラフト

鎖を調製した後、これを無機物表面へ化学結合させる方法、無機物の表面でグラフト重合を行う方法が挙げられ、どちらを用いてもよいが、無機物表面におけるグラフト鎖の密度を増加させることを考慮すると、立体障害等の影響を受けにくい後者の方法を用いることが好適である。

なお、無機物とグラフト鎖との化学結合としては、共有結合、水素結合、配位結合等が挙げられる。

[0024] グラフト重合反応としては、ラジカル重合、イオン重合、酸化アニオン重合、開環重合などの付加重合、脱離重合、脱水素重合、脱窒素重合などのポリ縮合、ポリ付加、重付加、異性化重合、転移重合などの水素移動重合、付加縮合等が挙げられるが、簡便であるとともに経済性に優れ、種々の高分子の工業的な合成に多く用いられているという点から、特に、ラジカル重合が好ましい。また、グラフト鎖の分子量および分子量分布またはグラフト密度の制御を行う場合は、リビングラジカル重合を用いることもできる。

[0025] なお、リビングラジカル重合は、(i)ドーマント種P-Xの共有結合が熱や光などにより可逆的に切断され、PラジカルとXラジカルとに解離して活性化されて重合が進む解離-結合機構、(ii) P-Xが遷移金属錯体の作用によって活性化されて重合が進む原子移動機構(ATRP)、(iii) P-Xが他のラジカルと交換反応を起こして重合が進む交換連鎖移動機構、の3種類に大別されるが、本発明においてはいずれを用いることもできる。

[0026] グラフト重合可能なモノマーとしては、グラフト重合において反応可能な官能基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。

例えば、ラジカル重合反応を用いる場合、反応性不飽和(二重)結合を有するモノマーであり、具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブ

チル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピルなどのフッ素アルキル基を有する化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、モノマーの反応性を考慮すると、ビニル基系および/または(メタ)アクリル基系のモノマーやコポリマーまたはポリマーを用いることが好ましい。

- [0027] また、ラジカル重合を使用する場合、反応性不飽和(二重結合)を2個以上有するモノマーを用いれば、架橋構造を有する重合体も製造することができる。このようなモノマーとしては特に限定されるものではなく、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクリロキシジメタクリレート、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスル

フィド、ジビニルスルフォン等の化合物が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、ビニル基系および／または(メタ)アクリル基系のモノマーやコポリマーを用いることが好ましい。

[0028] なお、ラジカル重合を行う際に用いる重合開始剤としては、公知の種々のものを用いることができ、例えば、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物などが挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0029] また、ラジカル重合以外のその他の重合法を用いる場合、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、塩化アセチル、塩化ベンゾイル等のカルボン酸またはカルボン酸誘導体、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機酸または無機塩基、メタノール、エタノール、フェノール、メチルフェノール、ニトロフェノール、ピクリン酸、エチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、臭化エチル、(S)-3-ブロモ-3-メチルヘキサン、クロロメタン等のハロゲン化有機化合物、エチルアミン、アミノエタン、2-アミノペンタン、3-アミノブタン酸、アニリン、*p*-ブロモアニリン、シクロヘキシルアミン、アンモニア、アセトアミド、*p*-トルイジン、*p*-ニトロトルエン等のアミン系化合物、ホルムアルデヒド等が無機物表面に導入された反応性官能基と反応させることができるが、これらに限定されるものではない。なお、これらの化合物の1種または2種以上からなるコポリマーまたはポリマーを用いることもできる。

[0030] グラフト重合条件は特に限定されるものではなく、使用するモノマー等に応じて公知の種々の条件を用いればよい。

例えば、無機物表面でラジカル重合を行ってグラフト化する場合を例に挙げると、無機物上に導入された反応性官能基0.1molに対し、これと反応し得る官能基を有するモノマーの量は1〜300molであり、重合開始剤の使用量は、通常、0.005〜30molである。また、重合温度は、通常、−20〜1000℃であり、重合時間は、通常、0

．2ー72時間である。

なお、グラフト重合を行うに際しては、分散剤、安定剤、乳化剤(界面活性剤)などの各種添加剤を、必要に応じて重合反応系内に加えることもできる。

[0031] グラフト重合により形成されるポリマー層は、上記のように無機物表面でグラフト化して形成するだけでなく、先にも述べたように、予め形成したポリマーを無機物表面上の反応性官能基と反応させてこれを導入して形成することもできる。

この場合、無機物とポリマーとの反応方法は、例えば、脱水反応、求核置換反応、求電子置換反応、求電子付加反応、吸着反応等が挙げられる。

[0032] 本発明において、上述した有機層は、イオン性液体中で形成したものであり、イオン性液体中で、無機物と、有機層を構成する低分子または高分子有機化合物とを反応させる方法、無機物表面における重合反応をイオン性液体中で行う方法のどちらを採用してもよい。

ここで、イオン性液体とは、液状の塩、特に、常温付近で液体となる塩の総称であり、イオンのみからなる溶媒である。

本発明におけるイオン性液体としては、特に限定されるものではないが、イオン性液体を構成するカチオンが、アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、アンモニウムカチオンであることがより好ましい。

[0033] イミダゾリウムカチオンとしては、特に限定はなく、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等が挙げられ、具体的には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられる。

上記ピリジニウムカチオンとしては、特に限定されるものではなく、例えば、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられる。

[0034] アンモニウムカチオンとしては、特に限定されるものではないが、脂肪族または脂環

式4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするものであることが好ましい。

これらの脂肪族および脂環式4級アンモニウムイオンとしても、特に限定されるものではなく、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の種々の4級アルキルアンモニウムイオン、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムイオンなどが挙げられるが、特に、下記一般式(1)で示されるものを好適に用いることができる。

[0035] [化1]



[式中、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1〜5のアルキル基、または $\text{R}' - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ で表されるアルコシアルキル基( $\text{R}'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1〜4の整数である。)を示し、これら $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ の内少なくとも1つは上記アルコシアルキル基である。]

[0036] 式(1)において、炭素数1〜5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、分子量が大きいほどイオン性液体の粘度が増す傾向があり、粘度が高い程溶媒として使用し難くなることから、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

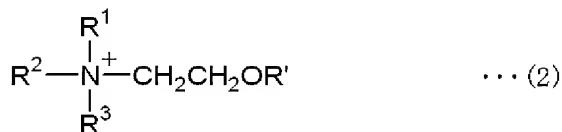
また、 $\text{R}' - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ で表されるアルコシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 $n$ は1〜4の整数であるが、イオン性液体形成能が高いことから、1〜2が好ましく、特に、 $n=2$ が好ましい。

[0037]  $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ のいずれか2個の基が環を形成しているカチオンとしては、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウムイオンが挙げられる。

上記式(1)で示される4級アンモニウムイオンの中でも、イオン性液体形成能が高く、原料が安価で比較的簡便な方法で合成可能という点から、下記式(2)で示される

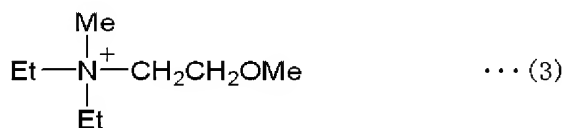
アルコキシエチル基を有する4級アンモニウムイオンが好ましく、特に、下記式(3)で示される4級アンモニウムイオンがより一層好ましい。

[0038] [化2]



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}'$  は、上記と同じ。]

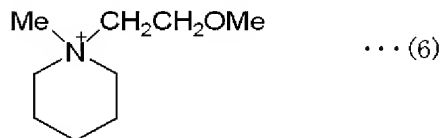
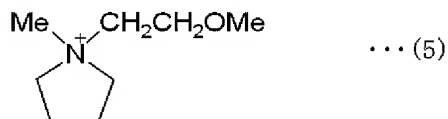
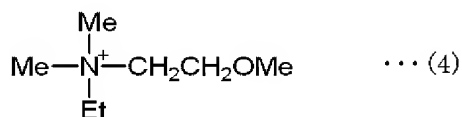
[0039] [化3]



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

[0040] 上記式(3)で示される4級アンモニウムイオンのように、2-アルコキシエチル基を含有するアンモニウムカチオンは、イオン性液体の性状を示し易く、例えば、下記式(4)～(6)で示されるものもイオン性液体の性状を示し、これらも好適に用いることができる。

[0041] [化4]



[0042] また、上記イオン性液体を構成するアニオンとしては、特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等のアニオンを用いることができる。

[0043] なお、本発明において、イオン性液体は、それ単独で使用してもよく、従来用いら

れていた各種溶媒と混合して用いることもできる。

イオン性液体と、従来の溶媒とを混合して用いる場合、混合溶媒中のイオン性液体の含有量は、例えば、5質量%程度であれば、無機物上の反応性官能基と、これと反応する化合物の官能基との反応性が高まり、また、重合反応の場合には、得られる重合体において、グラフト鎖またはブロック鎖の分子量および分子量分布を制御することが容易となる。しかし、後処理の簡便性や、環境適応性および安全性などを考慮すると、イオン性液体の混合溶媒中の濃度は、10質量%以上、特に、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80〜100質量%であることが好適である。

[0044] この場合、イオン性液体と混合して使用可能な溶媒としては、特に限定されるものではない。例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、i-ペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類、ペンタン、2-メチルブタン、ヘプタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール(メキシベンゼン)等の脂肪族または芳香族炭化水素類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸



類、ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の硫黄または窒素含有有機化合物類等が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

[0045] 本発明の無機-有機複合機能性組成物を構成する有機樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体樹脂、ポリ酢酸ビニル等のポリ酢酸ビニル誘導体樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル類、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルヘキシルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン等のポリビニルケトン類、ポリN-ビニルピロール、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリN-ビニルインドール、ポリN-ビニルピロリドン等のポリN-ビニル化合物、フッ素系樹脂、ナイロン-6等のポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート、シリコン、ポリアセタール、アセチルセルロース等の熱可塑性樹脂;エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0046] 中でも、環境適応性や、組成物の用途の多様性等を考慮すると、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることが好ましい。

さらに、無機物の有機樹脂中への分散性および親和性を高め、これらを含む組成物を成形してなる成形体の機械的強度の減少を抑制することを考慮すると、無機物表面の有機層と、有機樹脂とは同種の化合物であることが好ましく、有機層と有機樹脂との組み合わせとしては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等から選ばれるポリマー層または有機樹脂をそれぞれ組み合わせたものが好適である。

[0047] 有機層を有する無機物と有機樹脂との配合割合は、特に限定されるものではない

が、無機物を配合することによる各種機能性向上効果と物性低下とのバランスを考えると、有機層を有する無機物(未処理無機物基準):有機樹脂=5:95(質量比)〜90:10(質量比)であることが好ましく、より好ましくは10:90(質量比)〜80:20(質量比)、より一層好ましくは30:70(質量比)〜70:30(質量比)である。

[0048] さらに、本発明の無機-有機複合機能性組成物は、以下に示す各特性(1)〜(3)を少なくとも1つ有するものであることが好ましい。なお、以下(1)〜(3)において、両組成物を構成する有機樹脂はもちろん同一である。また、本発明における組成物とは、無機物と有機樹脂とを単に混合してなる混合未定形状態の組成物に加え、この組成物を成形してなる成形物をも包含する概念である。

[0049] (1)無機-有機複合機能性組成物を塩化水素20質量%水溶液中に5分間浸漬して酸処理した際の重量減少率と、無機-有機複合機能性組成物中のポリマー層を有する無機物に代えてポリマー層を有しない無機物を無機物基準で同量添加した組成物(未処理無機物添加組成物)を同様の酸処理した際の重量減少率とが、無機-有機複合機能性組成物の重量減少率(質量%)／未処理無機物添加組成物の重量減少率(質量%)<0.5、好ましくは0.4、より好ましくは0.3を満たす。

[0050] この重量減少率の比が0.50以上であると、無機-有機複合機能性組成物の耐酸性が低い可能性が高く、酸処理を必要とする電気材料等に当該組成物を使用できなくなるなど、用途が制限される虞がある。

なお、上記試験方法は、試験片の大きさ、塩酸濃度、試験時間以外は、JIS K7114の試験方法に準拠したものであり、重量減少率は、酸処理後、水で良く洗浄し、さらに乾燥後の重量を基に測定した値を意味する。

[0051] (2)無機-有機複合機能性組成物の誘電率と、この無機-有機複合機能性組成物中のポリマー層を有する無機物に代えてポリマー層を有しない無機物を無機物基準で同量添加した組成物(未処理無機物添加組成物)の誘電率とが、無機-有機複合機能性組成物の誘電率／未処理無機物添加組成物の誘電率<1.00、好ましくは0.99、より好ましくは0.98を満たす。

[0052] この誘電率の比が1.00以上であると、無機物表面に形成したポリマー層による誘電率増大防止効果が不十分であり、上述と同様に組成物の用途が制限される虞が

ある。

なお、誘電率は、誘電率測定装置(4291Bインピーダンス・マテリアル・アナライザ、アジレント・テクノロジー社製)を用い、周波数1GHzで測定した値である。

[0053] (3) 無機-有機複合機能性組成物の弾性率と、この無機-有機複合機能性組成物中のポリマー層を有する無機物に代えてポリマー層を有しない無機物を無機物基準で同量添加した組成物(未処理無機物添加組成物)の弾性率とが、無機-有機複合機能性組成物の弾性率/未処理無機物添加組成物の弾性率 $>1.10$ 、好ましくは $1.15$ 、より好ましくは、 $1.20$ を満たす。

[0054] この弾性率の比が $1.10$ 以下であると、有機樹脂に対する無機物の分散性が不充分となる結果と推測されるが、当該組成物を成形してなる成形物の機械的強度が弱くなる場合があり、その用途が制限される可能性が高い。

なお、弾性率は、熱分析レオロジーシステム(EXTAR600、セイコーインスツルメント(株)製)を用い、室温で測定した値である。

[0055] 以上のような本発明の無機-有機複合機能性組成物は、従来技術で問題となっていた無機-有機複合組成物の物理的性質(電気的性質(誘電率の増加)、機械的性質(弾性率の低下))、耐酸性の低下等を抑制することができる。また、ポリマー層を有する無機物と有機樹脂との親和性が高いため、界面活性剤等の分散剤の添加なしで無機物を有機樹脂へ均一充填することができる。その結果、無機物の高充填が可能となり、無機物と有機物とのそれぞれの特徴的な性質を複合させた新しい機能性を発現させることができる。

この無機-有機複合機能性組成物は、無機物、ポリマー層、有機樹脂の種類によっても異なるため特に限定されるものではないが、例えば、電子材料分野、建築材料分野、自動車材料分野などの各種機能性が必要とされる材料に好適に用いることができる。

## 実施例

[0056] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0057] 〈イオン性液体の合成〉

[合成例1] ジエチルメチル(2-メトキシエチル)アンモニウムのビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド)塩(以下、DEME・TFSIと略す)の合成

ジエチルアミン(関東化学(株)製)100mlと2-メトキシエチルクロライド(関東化学(株)製)85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127MPa(1.3kgf/cm<sup>2</sup>)であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム(片山化学工業(株)製)56gを溶解した水溶液200mlを加え、2層に分かれた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン(和光純薬工業(株)製)100mlを加え抽出する操作を2回行った。

[0058] 分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム(和光純薬工業(株)製)を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9g得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトルにより確認した。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン(和光純薬工業(株)製)10mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル(和光純薬工業(株)製)4.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール(和光純薬工業(株)製)-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16g得た。

[0059] 続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の表題のイオン性液体を6.8g得た。

[0060] [合成例2] ジエチルメチル(2-メトキシエチル)アンモニウム塩 (テトラフルオロボレ

ート)塩(以下、DEME・BF<sub>4</sub>と略す)の合成

合成例1と同様に合成した2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0gを、蒸留水100mlに溶解し、これに酸化銀(関東化学(株)製)6.37gを加えて3時間攪拌した。減圧濾過により沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸(関東化学(株)製)を反応液がpH5〜6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を充分留去し、室温(25℃)で液体状の表題のイオン性液体を12.39g得た。

[0061] [合成例3]N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピロリジニウム ビストリフルオロメタンスルホニルイミド塩(以下、ProMe・TFSIと略す)の合成

ジエチルアミンの代わりにピロリジン81mlを用い、オートクレーブでの反応温度を90℃とした以外は、合成例1と同様にして、表題のイオン性液体を合成した。

[0062] 〈ポリマー層を有する無機物粒子の合成例〉

[合成例4]

平均粒径700nmのMg(OH)<sub>2</sub>(キスマ5Q:表面未処理Mg(OH)<sub>2</sub>、共和化学(株)製)に反応性二重結合を有する3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(シランカップリング剤、チッソ(株)製)を脱水反応(参考文献:カップリング剤最適利用技術:科学技術総合研究所)によりカップリングしてコートした。

50mlのナスフラスコ中で、上記シランカップリング処理したMg(OH)<sub>2</sub> 6.0gを、合成例1で得られたDEME・TFSI 18.0gによく分散させた。続いて、アゾビスイソブチロニトリル(関東化学(株)製、以下、AIBNと略す)0.15g、スチレン(関東化学(株)製)6.0gを添加し、70℃で約1時間半加熱して反応させた。

[0063] 反応終了後、未反応モノマー、グラフト化していないポリマーを除くため、Mg(OH)<sub>2</sub>粒子をテトラヒドロフラン(和光純薬工業(株)製、以下、THFと略す)で洗浄、吸引濾過を4回繰り返した。洗浄後、この粒子のIRスペクトルをFT-IR8900(島津製作所(株)製)で測定したところ、700cm<sup>-1</sup>付近にベンゼン環由来の吸収が現れたことから、PStグラフト化されたことが確認された。

なお、上記平均粒径は、粒度分析計(MICROTRACHRA9320-X100、日機装(株)製)により測定した値である。

## [0064] [合成例5]

重合時間を0.5時間にした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

## [0065] [合成例6]

重合溶媒を一般有機溶媒のTHFにした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

## [0066] [合成例7]

重合溶媒を合成例2で合成した $\text{DEME} \cdot \text{BF}_4$ にした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

## [0067] [合成例8]

重合溶媒を合成例3で合成した $\text{ProMe} \cdot \text{TFSI}$ にした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

## [0068] [合成例9]

重合溶媒をエチルメチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート(以下 $\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$ と略す。(東京化成工業(株)製))にした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

## [0069] [合成例10]

重合溶媒をブチルメチルイミダゾリウム ヘキサフルオロルオロフォスフェート塩(以下 $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ と略す。(関東化学(株)製))にした以外は、合成例4と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例4と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

[0070] 合成例4～10でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子について、グラフトポリマーと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を繋ぐエステル基とを、下記方法により切断してグラフトポリマーの分子量、分子

量分布を測定した。

100mlのビーカー中で蒸留水2ml、THF12ml、エタノール(関東化学(株)製)5mlの混合溶液に、グラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を分散した後、水酸化カリウム(シグマアルドリッチジャパン(株)製)0.22gを添加し、55℃で7時間反応させた。

[0071] 反応後、反応溶液を濃塩酸(和光純薬工業(株)製)により中性にし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を取り出した。粒子を除去した残りの溶液を濃縮し、得られた固形物(グラフトポリマー)を水、ヘキサン(和光純薬工業(株)製)で洗浄した。

洗浄したグラフトポリマーについて、下記装置および条件にてゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)で分子量を測定した。数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)の測定結果を表1に示す。

[0072] 分子量測定条件

GPC測定装置:C-R7A、(株)島津製作所製

検出器:紫外分光光度計検出器(SPD-6A)、(株)島津製作所製

ポンプ:分子量分布測定装置ポンプ(LC-6AD)、(株)島津製作所製

使用カラム:Shodex KF804L(昭和電工(株)製)2本、Shodex KF806(昭和電工(株)製)1本の計3本を直列につないだもの

使用溶媒:テトラヒドロフラン

測定温度:40℃

[0073] 合成例4〜10で得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子について、粒子表面のグラフトポリマー層の厚みを下記手法により求めた。また、後述の実施例で使用する有機物により表面処理がなされている $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(キスマ5A、共和化学(株)製)の有機層の厚みも求めた。結果を併せて表1に示す。

〈ポリマー層の厚み測定方法〉

密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製:ヘリウム雰囲気下)により合成例4〜10の各 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の密度を求め、グラフト前の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 密度の値から無機物 $1\text{cm}^3$ 中のポリマー層の体積と、無機物 $1\text{cm}^3$ の体積および全表面積とを求めた。これらの値を用い、ポリマー層の厚みを計算により求めた。なお、このとき $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は真球状であると仮定して体積および全表面積を求めた。

[0074] [表1]

	Mn	Mw	厚み (nm)
合成例4	690000	1760000	16
合成例5	50000	110000	8.2
合成例6	2000	5500	1.5
合成例7	830000	2050000	18
合成例8	580000	1550000	14
合成例9	420000	1300000	12
合成例10	720000	1900000	17
キスマ5A	-	-	0*

(表1中「0\*」とは、計算の結果、厚みがほぼ0nmであることを意味する。)

## [0075] 〈無機-有機複合機能性組成物(成形体)の作製〉

[実施例1〜6および比較例1〜3]

合成例4でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例1)4.75g、合成例5でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例2)4.66g、合成例6でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(比較例3)4.55g、合成例7でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例3)4.80g、合成例8でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例4)4.70g、合成例9でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例5)4.68g、合成例10でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例6)4.78g、表面処理がされている市販 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5A、共和化学(株)製)(比較例1)4.50g、未処理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5Q、共和化学(株)製)(比較例2)4.50gを、それぞれTHF4gに分散させたものを、エポキシ樹脂(エピークロンN-740、大日本インキ化学工業(株)製)3.60gと、硬化剤(ノバキュアーHX3722、旭化成(株)製)0.90gとを混合した樹脂に添加して無機-有機複合機能性組成物を調製した。

なお、ここで、各実施例および比較例における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の添加量は、以下の計算方法に基づいて、それぞれに含まれるバージンの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 基準で等量になるようにした。

## [0076] 計算方法

密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製:ヘリウム雰囲気下)でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、キスマ5A、キスマ5Qそれぞれ5gの密度を測定した。その結果、キス



マ5A、キスマ5Qは $2.39\text{g}/\text{cm}^3$ 、合成例4でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

ここで、スチレンの密度は $1.07\text{g}/\text{cm}^3$ であり、未処理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (キスマ5Q)の密度は $2.39\text{g}/\text{cm}^3$ であるから、 $1\text{cm}^3$ 中のポリスチレングラフト体積を $X\text{cm}^3$ とすると下記式が成り立ち、 $X$ は $0.11\text{cm}^3$ となる。

$$1.07X + 2.39(1-X) = 2.25$$

[0077] したがって、 $1\text{cm}^3$ 中のポリスチレンのグラフト質量は、 $0.11\text{cm}^3 \times 1.07\text{g}/\text{cm}^3 = 0.12(\text{g})$ であり、バージン $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の質量は $(1-0.11)\text{cm}^3 \times 2.39\text{g}/\text{cm}^3 = 2.13(\text{g})$ である。

よって、上記グラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のグラフトポリマー量は全体の $100 \times 0.12(\text{g}) / 2.13(\text{g}) = 5.6(\text{質量}\%)$ となる。

以上よりキスマ5A、キスマ5Q 4.50gと合成例4でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$  4.75gに含まれる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が等量となる。

合成例5～10で得られたグラフト化された $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のグラフトポリマー量も同様の方法で計算し、添加量を求めた。

[0078] 上記各実施例および比較例で調製した無機-有機複合機能性組成物について、バーコート法によりフィルムを作製した。これを終夜乾燥させた後 $100^\circ\text{C}$ で1時間、さらに $150^\circ\text{C}$ で0.5時間熱処理を行って硬化させた。得られた硬化物について、下記特性を評価した。結果を表2および表3に示す。なお、硬化物の厚みは、全て約 $150\mu\text{m}$ であった。

[0079] [1]成形性評価

試験片の大きさを縦 $10\text{cm}$ ×横 $5\text{cm}$ 、厚み約 $150\mu\text{m}$ とした以外は、JIS K 7104の評価方法に準拠し、上記硬化物を下記基準により評価した。

○： $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が充分均一に充填されている、硬化物の表面が滑らか(手触り、目視)

△： $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が均一に充填されている、硬化物の表面が凹凸の部分がある

×： $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が均一に充填されていない、硬化物の表面全体に凹凸がある

[0080] [2]機械的強度評価

上記硬化物の弾性率を熱分析レオロジーシステム(EXTAR600 セイコーインス

ツルメント(株)製)を用い、室温で測定した。

◎:比較例2に比べ大幅に弾性率が向上した

○:比較例2に比べ弾性率が向上した

△:比較例2に比べやや弾性率が向上した

[0081] [3]誘電率評価

上記硬化物の誘電率を誘電率測定装置(4291Bインピーダンス・マテリアル・アナライザ、アジレント・テクノロジー(株)製)を用い、室温下、周波数1GHzにて測定した。なお、未処理品の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の組成物は成形性が悪く、誘電率にばらつきがでた。そのため4箇所 の平均値を誘電率として採用した。

◎:誘電率が比較例2に比べ減少した

△:誘電率が比較例2に比べやや減少した

[0082] [4]耐酸性評価

縦10cm×横5cm、厚み約150  $\mu\text{m}$ の大きさの硬化物を、塩化水素(和光(株)製)20質量%水溶液に5分間、1時間、3時間浸し、蒸留水で洗浄後、これを乾燥し、各時間浸漬後の質量を測定した。

酸処理前と酸処理後の各質量から、重量減少率(%)を算出するとともに、酸処理後における硬化物の色の変化により、耐酸性を評価した。

◎:耐酸性あり

×:耐酸性なし

[0083] [表2]

	成形性	弾性率			誘電率		
		測定値 (10 <sup>9</sup> Pa)	弾性率 比	評価	測定値	誘電率 比	評価
実施例1	◎	2.2	1.38	◎	4.39	0.969	◎
実施例2	◎	2.0	1.25	◎	4.45	0.982	○
実施例3	◎	2.3	1.43	◎	4.37	0.965	◎
実施例4	◎	2.1	1.31	◎	4.40	0.971	◎
実施例5	◎	2.1	1.31	◎	4.40	0.971	◎
実施例6	◎	2.2	1.38	◎	4.39	0.969	◎
比較例1	△	1.7	1.06	△	4.50	0.993	×
比較例2	×	1.6	—	×	4.53	—	×
比較例3	△	1.7	1.06	△	4.50	0.993	×

[0084] [表3]

	耐酸性								
	5分間			1時間			3時間		
	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比
実施例1	4	ほぼ変化なし	0.21	12	ほぼ変化なし	0.27	19	やや白く変色	0.40
実施例2	4	ほぼ変化なし	0.21	13	やや白く変色	0.29	20	やや白く変色	0.42
実施例3	4	ほぼ変化なし	0.21	12	ほぼ変化なし	0.27	19	やや白く変色	0.40
実施例4	4	ほぼ変化なし	0.21	13	ほぼ変化なし	0.29	20	やや白く変色	0.40
実施例5	5	ほぼ変化なし	0.26	12	ほぼ変化なし	0.27	19	やや白く変色	0.40
実施例6	4	ほぼ変化なし	0.21	12	ほぼ変化なし	0.27	19	やや白く変色	0.40
比較例1	12	やや白く変色	0.63	40	白く変色	0.90	45	白く変色	0.96
比較例2	19	やや白く変色	—	44	白く変色	—	47	白く変色	—
比較例3	10	やや白く変色	0.52	39	白く変色	0.89	43	白く変色	0.91

[0085] 上記表2および表3において、各物性値の比は、比較例2(未処理Mg(OH)<sub>2</sub>:キスマ5Q)のデータを基準(分母)として算出した値である。

表2および表3に示されるように、上記合成例4, 5, 7〜10で得られたグラフトポリマー層を有するMg(OH)<sub>2</sub>粒子を配合してなる各実施例の無機-有機複合機能性組成物は、成形性、物性共に優れた値を示すことがわかる。この場合、実施例1(合成例4)と比較例3(合成例6)との結果から、イオン性液体を用いることで、有機溶媒を用いた場合よりも短時間で高分子量のポリマー層を形成し得ることがわかる。

以上の結果から、イオン性液体を用いることで、環境負荷の低減を図ることができる上、高分子量のポリマー層でも短時間で効率よく無機物表面に形成することができ、

この無機物を有機樹脂に添加した組成物(成形体)の成形性、物性を格段に向上することができる。本発明の無機-有機複合機能性組成物は、各種物性に優れた組成物として、今後、様々な分野での利用が期待されるものである。

## 請求の範囲

- [1] 有機層を有する無機物と有機樹脂とを含んで構成され、前記有機層が、イオン性液体を含む溶媒中で形成されたことを特徴とする無機-有機複合機能性組成物。
- [2] 前記有機層が、ポリマー層であることを特徴とする請求項1記載の無機-有機複合機能性組成物。
- [3] 前記ポリマー層が、グラフト重合により形成された層であることを特徴とする請求項1または2記載の無機-有機複合機能性組成物。
- [4] 前記ポリマー層の厚みが、平均5nm以上であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の無機-有機複合機能性組成物。
- [5] 前記無機物が、平均粒径1nm〜100  $\mu$  mの粒子であることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の無機-有機複合機能性組成物。
- [6] 前記無機物が、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属珪酸塩、アルカリ土類金属リン酸塩、アルカリ土類金属硫酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属珪酸塩および金属炭酸塩からなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の無機-有機複合機能性組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018894

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K9/04, C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09C1/00-3/12, C08F2/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-17929 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 February, 1976 (13.02.76), Claims; page 1, left column, 5th line from the bottom to right column, line 9; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 3; page 3, lower left column, lines 9 to 12; examples (Family: none)	1-6
X	JP 56-158140 A (Tadashi YAMAGUCHI), 05 December, 1981 (05.12.81), Claims; page 2, upper left column, line 19 to page 3, lower right column, line 13; page 4, upper left column, line 6 to upper right column, line 3; page 4, upper right column, line 14 to page 5, upper left column, line 2; examples (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2005 (02.02.05)

Date of mailing of the international search report  
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/018894

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-255609 A (Imperial Chemical Industries PLC), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims; Par No. [0021]; examples & EP 549163 A1 & US 5412019 A & US 5534585 A	1-6
X	JP 5-310808 A (Fuji Shirishia Kagaku Kabushiki Kaisha), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims; Par Nos. [0010] to [0013]; examples (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K9/04, C09C3/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09C1/00-3/12, C08F2/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 51-17929 A (住友ベークライト株式会社) 1976. 02. 13, 特許請求の範囲, 第1頁左欄下から第5行目~同右欄第9行目, 第2頁右上欄第19行目~同左下欄第3行目, 第3頁左下欄第9行目~第21行目, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 56-158140 A (山口格) 1981. 12. 05, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第19行目~第3頁右下欄第13行目, 第4頁左上欄第6行目~同右上欄第3行目, 第4頁右上欄第14行目~第5頁左上欄第2行目, 実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 2005

国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 6829



様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)